



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類6 C09D 183/10, 7/12, G02B 1/10, 1/04 // (C09D 183/10, 175:04)</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO99/57212</p> <p>(43) 国際公開日 1999年11月11日(11.11.99)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP99/02320</p> <p>(22) 国際出願日 1999年4月30日(30.04.99)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平10/121945 1998年5月1日(01.05.98) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) ホーヤ株式会社(HOYA CORPORATION)[JP/JP] 〒161-0032 東京都新宿区中落合2丁目7番5号 Tokyo, (JP)</p> <p>(72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 佐々木邦夫(SASAKI, Kunio)[JP/JP] 〒161-0032 東京都新宿区中落合2丁目7番5号 ホーヤ株式会社内 Tokyo, (JP)</p> <p>(74) 代理人 弁理士 中村静男(NAKAMURA, Shizuo) 〒110-0016 東京都台東区台東2丁目24番10号 エスティビル3階 Tokyo, (JP)</p>		<p>(81) 指定国 AU, CN, JP, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>
<p>(54)Title: COATING COMPOSITION AND METHOD FOR PREPARING THE SAME, AND SCUFF-RESISTANT PLASTIC LENSE</p> <p>(54)発明の名称 コーティング組成物およびその製造方法ならびに耐擦傷性プラスチックレンズ</p> <p>(57) Abstract A coating composition for a hard coat layer of a plastic lens comprising (A) a hydrolyzate of a specific alkoxysilane compound, (B) composite fine particles composed of fine particles of oxides of silicon, aluminum, tin, antimony, zirconium, tungsten and/or titanium and/or oxides of these elements, (C) a polyurethane and (D) a curing agent. A scuff-resistant plastic lens is prepared by a method comprising applying this coating composition on a surface of a plastic lens.</p>		

(57)要約

本発明は、(A) 特定のアルコキシシラン化合物の加水分解物、(B) ケイ素、アルミニウム、スズ、アンチモン、ジルコニウム、タングステン、チタンの酸化物微粒子やこれらの酸化物から構成された複合微粒子、(C) ポリウレタンおよび(D) 硬化剤を含有するプラスチックレンズのハードコート層用コーティング組成物に関するものであり、このコーティング組成物はプラスチックレンズ表面に塗布されて耐擦傷性プラスチックレンズを与える。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE アラブ首長国連邦	DM ドミニカ	KZ カザフスタン	RU ロシア
AL アルバニア	EE エストニア	LC セントルシア	SD スーダン
AM アルメニア	ES スペイン	LI リヒテンシュタイン	SE スウェーデン
AT オーストリア	FI フィンランド	LK スリ・ランカ	SG シンガポール
AU オーストラリア	FR フランス	LR リベリア	SI スロヴェニア
AZ アゼルバイジャン	GA ガボン	LS レソト	SK スロヴァキア
BA ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB 英国	LT リトアニア	SL シエラ・レオネ
BB バルバドス	GD グレナダ	LU ルクセンブルグ	SN セネガル
BE ベルギー	GE グルジア	LV ラトヴィア	SZ スワジランド
BF ブルキナ・ファソ	GH ガーナ	MA モロッコ	TD チャード
BG ブルガリア	GM ガンビア	MC モナコ	TG トーゴ
BJ ベナン	GN ギニア	MD モルドヴァ	TJ タジキスタン
BR ブラジル	GW ギニア・ビサウ	MG マダガスカル	TZ タンザニア
BY ベラルーシ	GR ギリシャ	MK マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TM トルクメニスタン
CA カナダ	HR クロアチア	共和国	TR トルコ
CF 中央アフリカ	HU ハンガリー	ML マリ	TT トリニダード・トバゴ
CG コンゴ	ID インドネシア	MN モンゴル	UA ウクライナ
CH スイス	IE アイルランド	MR モーリタニア	UG ウガンダ
CI コートジボアール	IL イスラエル	MW マラウイ	US 米国
CM カメルーン	IN インド	MX メキシコ	UZ ウズベキスタン
CN 中国	IS アイスランド	NE ニジェール	VN ヴィエトナム
CR コスタ・リカ	IT イタリア	NL オランダ	YU ユーゴスラビア
CU キューバ	JP 日本	NO ノールウェー	ZA 南アフリカ共和国
CY キプロス	KE ケニア	NZ ニュー・ジーランド	ZW ジンバブエ
CZ チェッコ	KG キルギスタン	PL ポーランド	
DE ドイツ	KP 北朝鮮	PT ポルトガル	
DK デンマーク	KR 韓国	RO ルーマニア	

明 細 書

コーティング組成物およびその製造方法ならびに耐擦傷性プラスチックレンズ

産業上の利用分野

5 本発明は、プラスチックレンズのハードコート層用コーティング組成物およびその製造方法ならびに耐擦傷性プラスチックレンズに関する。さらに詳しくは、本発明は、プラスチックレンズ表面に耐擦傷性などを付与するために塗布され、密着性に優れるハードコート層を形成しうるコーティング組成物およびその製造方法、ならびにこのコーティング組成物からなるハードコート層が表面に設けられた耐擦傷性に優れるプラスチックレンズに関するものである。

従来技術

10 プラスチックレンズ、特にアリルジグリコールカーボネート樹脂レンズは、ガラスレンズに比較して、軽量で、かつ安全性、加工性、ファッション性などにおいて優れており、さらに近年、反射防止技術、ハードコート技術の開発により、急速に普及してきた。また、アリルジグリコールカーボネート樹脂などの熱硬化性樹脂よりも成形時間が短く、成形収縮率も小さい熱可塑性樹脂によるレンズの開発も進んできており、特に、その優れた耐衝撃性からポリカーボネート樹脂によるレンズも普及してきている。

15 このように、プラスチックレンズは、広範囲で使用されるようになってきたが、ガラスレンズに比べて傷が付きやすいという欠点を有している。

そこで、この欠点を改善するために、プラスチックレンズの表面に、硬度の高い材料を被覆することが行われるようになってきた。例えば、米国特許第3, 986, 997号明細書、同第4, 309, 319号明細書、同第4, 436, 851号明細書には、アルコキシシランおよびコロイダルシリカの混合物から形成

される耐摩耗性塗料が開示されている。しかしながら、これらの塗料の硬化塗膜は、アクリル系樹脂基材に対しては良好な密着性を有するが、ポリカーボネートなど、他のいくつかのプラスチック基材には、全く密着しないか、あるいは最初は密着性がよくても、経時変化により剥離するなどの欠点がある。

5 ポリカーボネートのようなオルガノシロキサン系ハードコート剤との密着性の得にくいプラスチックに塗布するために、通常プライマーを使用することが行われているが、プライマーを使用する場合には、コーティング設備が複雑になり、工程が長く時間を必要とするなど、生産性に問題があり、プライマー処理なしで、直接塗布する方法が望まれていた。

10 ポリカーボネートにプライマー処理なしで直接塗布する方法は、特開平7-90224号公報などにより、これまでいくつか提案されているが、これらは、プラスチックレンズの特徴である染色がほとんどできない上、一般的なディッピング法により塗布した場合、ポリカーボネートとハードコート膜との屈折率差による干渉縞が生じ、外観上好ましくない。

15

発明の開示

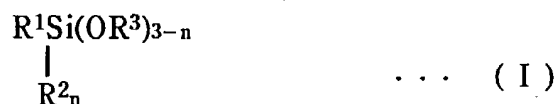
本発明は、このような従来技術がもつ欠点を克服し、プライマーの使用なしで、ポリカーボネートのようなプラスチックレンズとの密着性に優れ、かつ透明で、良好な染色性を有する耐擦傷性ハードコート層を、通常の塗布法によって形成し
20 うるプラスチックレンズのハードコート層用コーティング組成物およびその製造方法を提供することを目的とするものである。また本発明は、このコーティング組成物を塗布してなる耐擦傷性プラスチックレンズを提供することを目的とするものである。

本発明者は、前記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、特定の構造の
25 有機ケイ素化合物の加水分解物、特定の金属酸化物微粒子、ポリウレタンおよび硬化剤を必須成分として含有する組成物は、プラスチックレンズ表面に塗布し、

加熱硬化させることによって、十分な密着性、染色性、可撓性を有する上、耐擦傷性（耐摩耗性）に優れるハードコート層が得られることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は、（Ａ）一般式（Ｉ）

5



（式中、 R^1 は炭素数１～１０のアルキル基、炭素数１～１０のアルコキシ基、炭素数２～１０のアルケニル基、炭素数６～１０のアリール基、炭素数７～１０のアラルキル基またはメルカプト基、アミノ基、メタクリロキシ基若しくはエポキシ基を有する一価の有機基、 R^2 は炭素数１～４のアルキル基、 R^3 は炭素数１～１０のアルキル基、炭素数２～１０のアルコシアルキル基または炭素数２～１０のアシル基を示し、 n は０または１であり、複数の OR^3 はたがいに同一でも異なってもよい。）

で表される有機ケイ素化合物の加水分解物、（Ｂ）ケイ素、アルミニウム、スズ、アンチモン、ジルコニウム、タングステンおよびチタンの酸化物微粒子並びにこれらの酸化物２種以上から構成された複合微粒子の中から選ばれる少なくとも１種、（Ｃ）ポリウレタンおよび（Ｄ）硬化剤を必須成分として含有することを特徴とするプラスチックレンズのハードコート層用コーティング組成物を提供するものである。

また本発明は、上記（Ａ）成分の前駆体である一般式（Ｉ）で表される有機ケイ素化合物と、上記（Ｃ）成分であるポリウレタンとを必要であれば溶媒とともに混合して、有機ケイ素化合物の加水分解を行い、（Ａ）成分の一般式（Ｉ）で表される有機ケイ素化合物の加水分解物と（Ｃ）成分のポリウレタンとの均一溶液を得、その後、該均一溶液に（Ｂ）成分の微粒子および（Ｄ）成分の硬化剤を添加することを特徴とするプラスチックレンズのハードコート層用コーティング

組成物の製造方法を提供するものである。

また、本発明は、表面に前記コーティング組成物を用いてハードコート層を設けたことを特徴とする耐擦傷性プラスチックレンズをも提供するものである。

5 発明を実施するための最良の形態

本発明のコーティング組成物においては、(A)成分として、一般式(I)



10 で表される有機ケイ素化合物の加水分解物が用いられる。

上記一般式(I)において、 R^1 は炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルコキシ基、炭素数2～10のアルケニル基、炭素数6～10のアリール基、炭素数7～10のアラルキル基またはメルカプト基、アミノ基、メタクリロキシ基若しくはエポキシ基を有する一価の有機基である。ここで、アルキル基、
 15 アルコキシ基およびアルケニル基は直鎖状、分岐状、環状のいずれであってもよい。炭素数1～10のアルキル基の例としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基などが、炭素数2～10のアルケニル基の例としては、ビニル
 20 基、アリル基、プロベニル基、ブテニル基、ヘキセニル基などが、炭素数1～10のアルコキシ基の例としては、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、イソプロポキシ基、*n*-ブトキシ基、イソブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、*tert*-ブトキシ基、ペントキシ基、ヘキソキシ基、オクトキシ基、シクロペントキシ基、シクロヘキソキシ基などが挙げられる。炭素数6～10のアリール基
 25 の例としては、フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基などが、炭素数7～10のアラルキル基の例としては、ベンジル基、フェネチル基などが挙げら

れる。また、メルカプト基、アミノ基、メタクリロキシ基若しくはエポキシ基を有する一価の有機基としては、上記置換基を有する炭素数1～6のアルキル基が好ましく、具体的には、 γ -メルカプトプロピル基、 γ -アミノプロピル基、 γ -メタクリロキシプロピル基、 γ -グリシドキシプロピル基、3,4-エポキシシクロヘキシル基などが挙げられる。

一方、 R^2 は炭素数1～4のアルキル基であり、直鎖状、分岐状のいずれでもよく、その例としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基および*tert*-ブチル基が挙げられる。さらに、 R^3 は炭素数1～10のアルキル基、炭素数2～10のアルコキシアルキル基または炭素数2～10のアシル基である。ここで、炭素数1～10のアルキル基は、前記 R^1 で説明したとおりである。炭素数2～10のアルコキシアルキル基の例としては、メトキシメチル基、メトキシエチル基、メトキシプロピル基、エトキシメチル基、エトキシエチル基、エトキシプロピル基などが挙げられ、炭素数2～10のアシル基の例としては、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基などが挙げられる。*n*は0または1であり、複数の OR^3 はたがいに同一であってもよいし、異なってもよい。

前記一般式(I)で表される有機ケイ素化合物としては、例えばメチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、フェニルメチルジメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、*N*- β -(アミノエチル)- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、オルトエチルシリケートなどが挙げられる。これらは単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

本発明においては、(A)成分として、上記有機ケイ素化合物の加水分解物が
用いられるが、加水分解の方法については特に制限はなく、従来公知の方法を用
いることができる。例えば、溶媒なしに、あるいはアルコールなどの水混和性有
機溶媒中において、塩酸や硫酸などの無機酸の存在下で加水分解する方法などが
5 好ましく用いられる。

本発明のコーティング組成物においては、(B)成分として、ケイ素、アルミ
ニウム、スズ、アンチモン、ジルコニウム、タングステンおよびチタンの酸化物
微粒子並びにこれらの酸化物2種以上から構成された複合微粒子の中から選ばれ
る少なくとも1種が用いられる。後者の「複合微粒子」は、本明細書において、
10 前者の「酸化物微粒子」の群から選択された2種以上の酸化物微粒子の混合物
(例えば特開昭56-84729号公報参照)、および前者の「酸化物微粒子」
の群から選択された2種以上の酸化物微粒子の混合物を変性させたもの(例えば
特開平6-27301号公報参照)などを含むものとする。この(B)成分の微
粒子は、水または有機溶媒に均一に分散したコロイド状態で用いるのが有利であ
15 り、また、微粒子の平均粒径は1~200m μ の範囲が好ましく、コーティング
組成物の使用目的などに応じて、適宜選定するのがよい。

本発明においては、この金属酸化物微粒子は、1種用いてもよいし、2種以上
を組み合わせ用いてもよい。

本発明のコーティング組成物において、(C)成分として用いられるポリウレ
20 タンとしては、透明な液状ポリウレタンであればよく、特に制限されず、1液型
熱可塑性ポリウレタン、2液型熱可塑性ポリウレタンおよび熱硬化性ポリウレタ
ンのいずれも使用することができるが、耐候性の点から無黄変型が好ましい。1
液型熱可塑性ポリウレタンの例としては、商品名「コートロンKYU-1」、商
品名「サンブレンSP-75」(いずれも三洋化成工業(株)製)などが挙げられ、
25 2液型ポリウレタンの例としては、ポリオール成分として、ポリエステルポリオ
ール、アクリルポリオール、イソシアネート成分として、ヘキサメチレンジイソ

シアネート、キシリレンジイソシアネート、水添キシリレンジイソシアネート、
4, 4'-メチレンビスジシクロヘキシルジイソシアネート、イソホロンジイソ
シアネートなどが挙げられる。このようなポリウレタンとしては、特開昭61-
114203号、特開昭51-119039号、特開平3-269507号、特
5 公平5-48253号、特開平5-93803号、特開平3-109502号、
特公平6-79084号、特公平6-79084号の各公報に記載のものも用い
られる。

一般にポリウレタンは、有機ケイ素化合物、金属酸化物ゾルとの相溶性が悪く、
ポリウレタンの添加量が少量であっても、また、コーティング組成物が均一な透
10 明溶液となっても、硬化して塗膜となった場合に、くもりあるいは相分離が生じ
て、透明な塗膜となりにくい。

本発明者は、上記(A)成分の前駆体である一般式(I)で表される有機ケイ
素化合物と、上記(C)成分であるポリウレタンとを必要であれば溶媒とともに
混合して、有機ケイ素化合物の加水分解を行い、(A)成分の一般式(I)で表
15 される有機ケイ素化合物の加水分解物と(C)成分のポリウレタンとの溶液を得、
その後、該溶液に上記(B)成分の微粒子および後記(D)成分の硬化剤を添加
することにより、塗膜のくもりや相分離の問題を解決した。

本発明のコーティング組成物において、(D)成分として用いられる硬化剤と
しては、例えば各種の酸や塩基、有機酸の金属塩、金属アルコキシド、金属キレ
20 ート化合物などが挙げられ、各種状況に応じて、適宜選択して用いることができ
る。

上記酸としては、例えば有機カルボン酸、クロム酸、次亜塩素酸、ホウ酸、過
塩素酸、臭素酸、亜セレン酸、アルミン酸、炭酸などが挙げられ、塩基としては、
例えばアリルアミン、エチルアミン、ピリジンなどのアミン類や、水酸化ナトリ
25 ウム、水酸化アンモニウムなどが挙げられる。また、有機酸の金属塩としては、
例えば酢酸ナトリウム、ギ酸カリウムなどが、金属アルコキシドとしては、例え

ば、アルミニウム、ジルコニウム、チタニウム、マグネシウムなどの金属のアルコキシドが、金属キレート化合物としては、例えばアルミニウムアセチルアセトナートなどが挙げられる。

5 本発明のコーティング組成物における各成分の含有割合については、(A)成分である有機ケイ素化合物の加水分解物100重量部当たり、(B)成分の金属酸化物微粒子は、通常1~200重量部、好ましくは10~100重量部の範囲で選ばれる。この(B)成分の量が1重量部未満では硬化膜の硬度が不十分となるおそれがあるし、200重量部を超えるとゲル化が生じる原因となる。また、
10 (C)成分のポリウレタンは、通常0.1~100重量部、好ましくは0.5~50重量部の範囲で選ばれる。この(C)成分の量が0.1重量部未満では硬化膜の基材に対する密着性が不十分となるおそれがあるし、100重量部を超えると硬化膜の透明性が低下する傾向がみられる。さらに、(D)成分の硬化剤は、通常0.1~50重量部、好ましくは1~20重量部の範囲で選ばれる。この
15 (D)成分の量が0.1重量部未満では硬化が不十分となるおそれがあるし、50重量部を超えるとゲル化が生じる原因となる。

本発明のコーティング組成物は、通常溶媒で希釈して使用される。この溶媒としては、水溶性または水に相溶性の有機溶剤が好ましく、例えばメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、エトキシエタノール、ブトキシエタノール、メトキシプロパノールなどのアルコール類、エチレングリコールやプロピレングリコールなどのモノメタール、モノエチル、モノブチルエーテルのようなセロソルブ類などが好ましく挙げられ、これらは単独で用いてもよいし、2種以上を
20 組み合わせて用いてもよいが、使用するポリウレタンの種類や、塗布されるプラスチックレンズの基材の耐溶剤性などを考慮して、これらの中から適宜選択して用いるのがよい。

25 本発明のコーティング組成物には、前記(A)~(D)成分以外に、硬化膜の物性を損なわない範囲で、各種物性を向上させる目的で、所望により、従来プラ

スチックレンズ用コーティング組成物において慣用されている各種添加成分、例えばエポキシ樹脂などの樹脂、紫外線吸収剤、ヒンダードアミン系などの光安定剤、酸化防止剤、界面活性剤などを適宜添加することができる。

5 本発明のコーティング組成物が適用されるプラスチックレンズの種類としては特に制限はなく、例えばポリメチルメタクリレート系、ポリカーボネート系、脂肪族アリルカーボネート系、芳香族アリルカーボネート系、ポリチオウレタン系などからなるレンズを挙げることができるが、これらの中で、通常のオルガノシロキサン系ハードコート剤との密着性が悪いポリカーボネートレンズを含むポリカーボネート系レンズなどに適用するのが有利である。

10 本発明の耐擦傷性プラスチックレンズは、上記各種プラスチックレンズの表面に、前記のコーティング組成物を用いてハードコート層を設けたものである。

該コーティング組成物をプラスチックレンズ表面に塗布する方法としては特に制限はなく、通常行われている方法、例えばディッピング法、スピンコート法、スプレー法などの中から、適宜選択して用いることができるが、面精度の面から、
15 特にディッピング法およびスピンコート法が好適である。

そして、プラスチックレンズ表面に塗布されたコーティング組成物の硬化は、通常、熱風乾燥や活性エネルギー線照射によって行われるが、50～200℃の熱風中で行うのが好ましく、特に70～130℃の熱風中で行うのが好ましい。
また、活性エネルギー線としては、遠赤外線などがあり、この場合、熱による損
20 傷を低く抑えることができる。

このようにして、プラスチックレンズ、好ましくはポリカーボネート系レンズの表面に、プライマーを使用することなしに、通常の塗布方法によって、透明で、かつ密着性、染色性および耐擦傷性に優れるハードコート層を設けることができる。このハードコート層の厚さは、通常1～10 μm 、好ましくは2～5 μm の
25 範囲である。

なお、ハードコート層とレンズ基材との屈折率差は調整するのが好ましく、屈

折率差を約0.03以内に調整すれば、屈折率差による干渉縞を抑制することができる。

5 本発明の耐擦傷性プラスチックレンズにおいては、所望により、前記ハードコート層の上に、反射防止膜を設けることができる。この反射防止膜は、従来公知のもの、例えば無機酸化物、無機フッ化物、無機窒化物からなる単層構造または多層構造のものを、真空蒸着、スパッタリング、イオンプレーティングなどの物理蒸着法（PVD法）、あるいは化学蒸着法（CVD法）などを用いて形成させることができる。

10 反射防止膜の低屈折率層及び高屈折率層の構成成分の具体例としては、二酸化ケイ素、一酸化ケイ素、酸化ジルコニウム、酸化タンタル、酸化イットリウム、酸化アルミニウム、酸化チタン、フッ化マグネシウム、窒化ケイ素などが挙げられる（例えば、特開昭56-116003号、特開平2-262104号等の公報参照）。この反射防止膜の厚さは、通常0.1～1 μ mの範囲である。

15 このように、ハードコート層の上に反射防止膜を設けることにより、プラスチックレンズの反射防止性能が向上する。また、この反射防止膜上に撥水性膜等を成膜させることもできる（例えば、特許第2561395号明細書参照）。

本発明においては、ハードコート層を塗布する前のプラスチックレンズを染色することもでき、またハードコート層またはハードコート層と反射防止膜を設けた後のプラスチックレンズを染色することもできる。染色に用いる染料として好ましいものは、分散染料、カチオン染料であり、特に好ましいのは分散染料である。染色濃度、染色温度及び浸漬時間などの染色条件は広範囲に変動させることができるが、遮光能力、染色の再現性から、水1リットルに対する染料の染色濃度は0.01wt%～5wt%、浸漬時間は10分～6時間（好ましくは20分～3時間）、染色温度は60℃～100℃（好ましくは80℃～90℃）であるのが
25 好ましい。

次に、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明は、これらの例

によってなんら限定されるものではない。

なお、ハードコート層が設けられたプラスチックレンズの諸特性を以下に示す方法に従って評価した。

(1) 耐擦傷性

- 5 スチールウール#0000でプラスチックレンズ表面を擦って、傷の状態を目視観察し、下記の基準に従って評価した。

A…強く擦っても太い傷がほとんどつかない。

B…強く擦ると太い傷がつく。

C…強く擦ると表面が白く濁る。

10 (2) 密着性

レンズ表面に、約1mm間隔でゴバン目にナイフで傷を入れ、セロハンテープ(ニチバン(株)製、商品名“セロテープ”)を強く貼りつけた後、急速にセロハンテープを引き剥がし、剥離せずに残ったゴバン目の数を調べた。

(3) 染色性

- 15 分散染料(BPI製、Molecular Catalytic Brown)3オンス(約85g)に水を加えて均一に分散させ、1リットルとした染色浴を用い、90℃で10分間染色し、染色性を評価した。

(4) 外観

暗室蛍光灯下で、目視でくもり等の外観上の異常がないか観察した。

20 (5) 屈折率

アタゴ社製アッペ屈折計により測定した。

実施例1

(1) コーティング組成物の調製

- 25 攪拌装置を備えたガラス容器に、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン47重量部、熱可塑性ポリウレタン(三洋化成工業(株)製、商品名「コートロ

ンKYU-1」、樹脂分40重量%) 32重量部、酢酸10重量部、ジアセトン
アルコール(以下DAAと略す。)40重量部を加え、攪拌しながら0.01規
定塩酸12重量部を少量ずつ約2時間かけて滴下後、24時間攪拌し、γ-グリ
シドキシプロピルトリメトキシシランの加水分解を行った。次にイソプロピルア
5 ルコール(以下IPAと略す。)分散コロイダルシリカ(触媒化成工業(株)製、
商品名「OSCAL1432」、固形分30重量%)120重量部、酢酸10重
量部、DAA56重量部を加え2時間攪拌した。続いてプロピレングリコールモ
ノメチルエーテル(以下PGMと略す。)48重量部、IPA24重量部、アル
ミニウムアセチルアセトン(以下ALAAと略す。)5重量部、シリコン系界
10 面活性剤(日本ユニカー(株)製、商品名「Y-7006」)0.3重量部を加え
て十分に攪拌した後、48時間熟成を行い、コーティング組成物を調製した。な
お、「OSCAL1432」の平均粒子径は10~20nmである。

(2) ハードコート層の形成

表面を清浄にしたポリカーボネートを主成分とする屈折率(nd)1.52の
15 ポリカーボネート系レンズを、上記(1)で得られたコーティング組成物中に浸
漬し、引き上げ速度12cm/分で塗布したのち、100℃で2時間加熱処理し
て硬化させ、レンズ基材との屈折率を考慮して屈折率(nd)が約1.50であ
り、厚さ3.4μmのハードコート層を形成した。このハードコート層が設けら
れたプラスチックレンズの評価結果を表1に示す。

20

実施例2

実施例1において、熱可塑性ポリウレタンを、「コートロンKYU-1」24
重量部と、商品名「サンブレンSP-75」[三洋化成工業(株)製、樹脂分30
重量%]8重量部との混合物に変えた以外は、実施例1と同様にしてコーティ
25 グ組成物を調製し、ハードコート層を形成した。このハードコート層が設けられ
たプラスチックレンズの評価結果を表1に示す。

実施例 3

(1) コーティング組成物の調製

5 攪拌装置を備えたガラス容器に、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン 57 重量部、商品名「サンプレン SP-75」1.2 重量部、酢酸 7 重量部、DAA 40 重量部を加え、攪拌しながら 0.01 規定塩酸 15 重量部を少量づつ約 2 時間かけて滴下後、24 時間攪拌し、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシランの加水分解を行った。次にメタノール分散二酸化スズ/酸化ジルコニウム/三酸化タングステンの複合ゾル（固形分 30 重量%）180 重量部、DAA 10 40 重量部を加え 2 時間攪拌した。続いて PGM 60 重量部、エポキシ樹脂 [ナガセ化成工業(株)製、商品名「デナコール EX-314」] 18 重量部、ALA A3.6 重量部、商品名「Y-7006」0.3 重量部を加えて十分に攪拌した後、48 時間熟成を行い、コーティング組成物を調製した。なお、二酸化スズ/酸化ジルコニウム/三酸化タングステンの複合ゾルの平均粒子径は 40~50 nm である。

(2) ハードコート層の形成

表面を清浄にした屈折率 (nd) 1.59 のポリカーボネートレンズを、上記 (1) で得られたコーティング組成物中に浸漬し、引き上げ速度 12 cm/分で塗布したのち、120℃で 1 時間加熱処理して硬化させ、厚さ 2.4 μ m、屈折率 (nd) 1.58 のハードコート層を形成した。このハードコート層が設けられたプラスチックレンズの評価結果を表 1 に示す。

次に、プラスチックレンズを洗浄し、その表面に、 5×10^{-5} Torr 以下の圧力で SiO₂ を 1.5 μ m の膜厚まで真空蒸着し、その上に ZrO₂ を約 $\lambda/17$ の膜厚になるまで蒸着してから、その上に SiO₂ を、これら 2 物質の合計膜厚が約 $\lambda/4$ になるまで蒸着した。そして、その上に ZrO₂ を $\lambda/2$ の膜厚になるまで蒸着した後、その上に SiO₂ を $\lambda/4$ の膜厚になるまで蒸着して反射防止膜

5を形成した。

ハードコート層および反射防止膜が設けられたポリカーボネートレンズは優れた反射防止性能を有し、膜硬度、密着性ともに良好であり、外観上も干渉縞の無い良好なレンズであった。

5

実施例 4

(1) コーティング組成物の調製

10 攪拌装置を備えたガラス容器に、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン 41 重量部、テトラエチルオルトシリケート 22 重量部、商品名「コートロン KYU-1」1.4 重量部、酢酸 8 重量部、DAA 56 重量部を加え、攪拌しながら 0.01 規定塩酸 18 重量部を少量づつ約 2 時間かけて滴下後、24 時間攪拌し、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、及びテトラエチルオルトシリケートの加水分解を行った。次にメタノール分散二酸化スズ/酸化ジルコニウム/三酸化タングステンの複合ゾル（固形分 30 重量%）210 重量部、DA
15 A 56 重量部を加え 2 時間攪拌した。続いて PGM 70 重量部、商品名「デナコール EX-314」21 重量部、ALAA 4.2 重量部、商品名「Y-7006」0.3 重量部を加えて十分に攪拌した後、48 時間熟成を行い、コーティング組成物を調製した。

(2) ハードコート層の形成

20 表面を清浄にしたポリカーボネートレンズを、上記 (1) で得られたコーティング組成物中に浸漬し、引き上げ速度 12 cm/分で塗布したのち、120℃で 1 時間加熱処理して硬化させ、屈折率 (nd) 約 1.58、厚さ 2.1 μ m のハードコート層を形成した。このハードコート層が設けられたプラスチックレンズの評価結果を表 1 に示す。

25

実施例 5

(1) コーティング組成物の調製

5 攪拌装置を備えたガラス容器に、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン47重量部、テトラエチルオルトシリケート58重量部、商品名「コートロンKYU-1」4重量部、酢酸19重量部、DAA24重量部を加え、攪拌しながら0.01規定塩酸29重量部を少量づつ約2時間かけて滴下後、24時間攪拌し、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン及びテトラエチルオルトシリケートの加水分解を行った。次にメタノール分散二酸化スズ/酸化ジルコニウム/三酸化タングステンの複合ゾル（固形分30重量%）160重量部、DAA104重量部を加え2時間攪拌した。続いてPGM64重量部、商品名「デナコー
10 ルEX-721」16重量部、ALAA4.8重量部、商品名「Y-7006」0.3重量部を加えて十分に攪拌した後、48時間熟成を行い、コーティング組成物を調製した。

(2) ハードコート層の形成

15 表面を清浄にした屈折率（ n_d ）約1.57のポリカーボネート系レンズを、上記（1）で得られたコーティング組成物中に浸漬し、引き上げ速度12cm/分で塗布した後に、100℃で2時間加熱して硬化させ、厚さ2.1 μ m、屈折率（ n_d ）約1.57のハードコート層を形成した。このハードコート層が設けられたプラスチックレンズの評価結果を表1に示す。

20 実施例6

実施例3で得られたハードコート層付きポリカーボネートレンズを蒸着装置に入れ、排気しながら85℃に加熱し、 2×10^{-5} Torrまで排気した後、電子ビーム加熱法にて蒸着原料を蒸着させて、SiO₂からなる膜厚0.6 λ の下地層、この下地層の上にTa₂O₅、ZrO₂、Y₂O₃からなる混合層（ $n_d=2.05$ 、
25 $n\lambda=0.075\lambda$ ）とSiO₂層（ $n_d=1.46$ 、 $n\lambda=0.056\lambda$ ）からなる第1屈折率層、Ta₂O₅、ZrO₂、Y₂O₃からなる混合層（ $n_d=2.05$ 、

$n\lambda = 0.46\lambda$) と SiO_2 層からなる第2低屈折率層 ($nd = 1.46$ 、 $n\lambda = 0.25\lambda$) を形成して反射防止膜を施した。

得られた反射防止膜の施されたポリカーボネートレンズは優れた反射防止性能を有し、膜硬度、密着性ともに良好であり、外観上も干渉縞の無い良好なレンズであった。

比較例 1

実施例 1 において、熱可塑性ポリウレタンの代わりに、エポキシ樹脂である商品名「デナコール EX-314」32重量部を用いた以外は、実施例 1 と同様にしてコーティング組成物を調製し、ハードコート層を形成した。このハードコート層が設けられたプラスチックレンズの評価結果を表 1 に示す。

比較例 2

実施例 3 において、ポリウレタンを使用しなかったこと以外は、実施例 3 と同様にしてコーティング組成物を調製し、ハードコート層を形成した。このハードコート層が設けられたプラスチックレンズの評価結果を表 1 に示す。

表 1

	耐擦傷性	密着性	染色性	外観
実施例 1	A	100/100	良好	良好
実施例 2	A	100/100	良好	良好
実施例 3	A	100/100	良好	良好
実施例 4	A	100/100	良好	良好
実施例 5	A	100/100	良好	良好
比較例 1	A	0/100	良好	良好
比較例 2	A	0/100	良好	良好

本発明のプラスチックレンズ用のハードコート層用コーティング組成物は、プラスチックレンズ、特に通常のオルガノシロキサン系ハードコート剤との密着性が悪いポリカーボネートレンズなどの表面に、プライマーを使用することなしに、
5 通常の塗布方法によって、透明で、かつ密着性、染色性および耐擦傷性に優れるハードコート層を形成することができる。

10

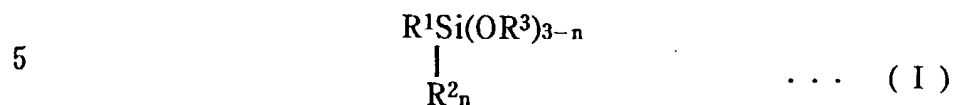
15

20

25

請求の範囲

1. (A) 一般式 (I)



(式中、 R^1 は炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルコキシ基、炭素数2～10のアルケニル基、炭素数6～10のアリール基、炭素数7～10のアラルキル基またはメルカプト基、アミノ基、メタクリロキシ基若しくはエポキシ基を有する一価の有機基、 R^2 は炭素数1～4のアルキル基、 R^3 は炭素数1～10のアルキル基、炭素数2～10のアルコシアルキル基または炭素数2～10のアシル基を示し、 n は0または1であり、複数の OR^3 はたがいにより同一でも異なってもよい。)

で表される有機ケイ素化合物の加水分解物、(B) ケイ素、アルミニウム、スズ、アンチモン、ジルコニウム、タングステンおよびチタンの酸化物微粒子並びにこれらの酸化物2種以上から構成された複合微粒子の中から選ばれる少なくとも1種、(C) ポリウレタンおよび(D) 硬化剤を必須成分として含有することを特徴とするプラスチックレンズのハードコート層用コーティング組成物。

2. (B) 成分の微粒子が平均粒径1～200 μm のものである請求の範囲1に記載のプラスチックレンズのハードコート層用コーティング組成物。

3. (A) 成分100重量部当たり、(B) 成分1～200重量部、(C) 成分0.1～100重量部および(D) 成分0.1～50重量部を含有する請求の範囲1に記載のプラスチックレンズのハードコート層用コーティング組成物。

4. (A) 一般式 (I)



- 5 (式中、 R^1 は炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルコキシ基、炭素数2～10のアルケニル基、炭素数6～10のアリール基、炭素数7～10のアラルキル基またはメルカプト基、アミノ基、メタクリロキシ基若しくはエポキシ基を有する一価の有機基、 R^2 は炭素数1～4のアルキル基、 R^3 は炭素数1～10のアルキル基、炭素数2～10のアルコキシアルキル基または炭素数2～10のアシル基を示し、 n は0または1であり、複数の OR^3 はたがいにより異なってもよい。)

- 15 で表される有機ケイ素化合物と、(C) ポリウレタンとを必要に応じて溶媒とともに混合して、有機ケイ素化合物の加水分解を行い、(A) 成分の一般式 (I) で表される有機ケイ素化合物の加水分解物と (C) 成分のポリウレタンとの溶液を得、その後、該溶液に、(B) ケイ素、アルミニウム、スズ、アンチモン、ジルコニウム、タングステンおよびチタンの酸化物微粒子並びにこれらの酸化物2種以上から構成された複合微粒子の中から選ばれる少なくとも1種および(D) 硬化剤を添加することを特徴とするプラスチックレンズのハードコート層用コーティング組成物の製造方法。

20

5. 表面に請求の範囲1に記載のコーティング組成物を用いてハードコート層を設けたことを特徴とする耐擦傷性プラスチックレンズ。

- 25 6. ハードコート層の上に、反射防止膜を設けてなる請求の範囲5に記載の耐擦傷性プラスチックレンズ。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/02320

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁶ C09D183/10, C09D7/12, G02B1/10, G02B1/04 // (C09D183/10, C09D175:04)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁶ C09D1/00-C09D201/10, C08K1/00-C08K13/08, C08L1/00-C08L101/14, G02B1/04, G02B1/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI (DIALOG)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP, 56-84729, A (Toray Industries, Inc.), 10 July, 1981 (10. 07. 81), Claims ; page 2, upper left column, lines 7 to 9, lower right column, lines 11 to 17 ; page 3, lower left column, line 15 to page 5, upper right column, line 8 ; page 6, upper right column, lines 1 to 10 & DE, 3042770, A & GB, 2064987, A & FR, 2470977, A & US, 4374158, A	1-5 6
Y A	JP, 2-262104, A (Hoya Corp.), 24 October, 1990 (24. 10. 90), Reference as a whole & EP, 390218, A1 & US, 5181141, A	6 1-5
Y A	JP, 3-182573, A (Seiko Kasei K.K.), 8 August, 1991 (08. 08. 91), Claims ; page 1, lower left column, 3rd line from the bottom to lower right column, line 13 ; page 2, lower left column, lines 14 to 16 ; page 3, upper right column, line 7 to lower left column, last line ; page 4, upper left column, lines 4 to 6 (Family: none)	1-5 6

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
27 July, 1999 (27. 07. 99)Date of mailing of the international search report
10 August, 1999 (10. 08. 99)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/02320

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP, 6-17005, A (Mitsubishi Kasei Corp.), 25 January, 1994 (25. 01. 94), Claims ; Par. Nos. [0001], [0009], [0013], [0015] (Family: none)	5-6 1-4
Y	JP, 8-198985, A (Hoya Corp.), 6 August, 1996 (06. 08. 96), Claims ; Par. Nos. [0001], [0027], [0031], [0034], [0047] (Family: none)	1-6
Y	JP, 8-311408, A (Seiko Epson Corp.), 26 November, 1996 (26. 11. 96), Claims ; Par. Nos. [0001], [0014], [0048], [0049], [0052] to [0054], [0115] (Family: none)	1-6

国際調査報告

国際出願番号 PCT/J P 99/02320

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl⁶ C09D183/10, C09D7/12, G02B1/10, G02B1/04
// (C09D183/10, C09D175:04)

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl⁶ C09D1/00-C09D201/10, C08K1/00-C08K13/08,
C08L1/00-C08L101/14, G02B1/04, G02B1/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI (DIALOG)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	J P, 56-84729, A (東レ株式会社), 10. 7月. 1981 (10. 07. 81), 特許請求の範囲、2頁左上欄7-9行、2頁右下欄11-17行、3頁左下欄15行-5頁右上欄8行、6頁右上欄1-10行&DE, 3042770, A&GB, 2064987, A&FR, 2470977, A&US, 4374158, A	1-5 6
Y A	J P, 2-262104, A (ホーヤ株式会社), 24. 10月. 1990 (24. 10. 90), 文献全体&EP, 390218, A1&US, 5181141, A	6 1-5

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

27. 07. 99

国際調査報告の発送日

10.08.99

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

安藤 達也

印

4 V

9636

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y A	J P, 3-182573, A (セイコー化成株式会社), 8. 8 月. 1991 (08. 08. 91), 特許請求の範囲、1頁左下欄 下から3行-右下欄13行、2頁左下欄14-16行、3頁右上欄 7行-左下欄最終行、4頁左上欄4-6行 (ファミリーなし)	1-5 6
Y A	J P, 6-17005, A (三菱化成株式会社), 25. 1月. 1 994 (25. 01. 94), 特許請求の範囲、【0001】、 【0009】、【0013】、【0015】 (ファミリーなし)	5-6 1-4
Y	J P, 8-198985, A (ホーヤ株式会社), 6. 8月. 19 96 (06. 08. 96), 特許請求の範囲、【0001】、【0 027】、【0031】、【0034】、【0047】 (ファミリ ーなし)	1-6
Y	J P, 8-311408, A (セイコーエプソン株式会社), 2 6. 11月. 1996 (26. 11. 96), 特許請求の範囲、 【0001】、【0014】、【0048】-【0049】、【0 052】-【0054】、【0115】 (ファミリーなし)	1-6

PUB-NO: WO009957212A1
DOCUMENT-IDENTIFIER: WO 9957212 A1
TITLE: COATING COMPOSITION AND METHOD FOR PREPARING THE SAME, AND SCUFF-RESISTANT PLASTIC LENSE
PUBN-DATE: November 11, 1999

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
SASAKI, KUNIO	JP

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
HOYA CORP	JP
SASAKI KUNIO	JP

APPL-NO: JP09902320

APPL-DATE: April 30, 1999

PRIORITY-DATA: JP12194598A (May 1, 1998)

INT-CL (IPC): C09D183/10 , C09D007/12 , G02B001/10 , G02B001/04

EUR-CL (EPC): G02B001/10 , C09D183/04 , C09D183/10

ABSTRACT:

CHG DATE=20000103 STATUS=O>A coating composition for a hard coat layer of a plastic lens comprising (A) a hydrolyzate of a specific alkoxysilane compound, (B) composite fine particles composed of fine particles of oxides of silicon, aluminum, tin, antimony, zirconium, tungsten and/or titanium and/or oxides of these elements, (C) a polyurethane and (D) a curing agent. A scuff-resistant plastic lens is prepared by a method comprising applying this coating composition on a surface of a plastic lens.